



## Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température

François Grosjean, Jean Kittel, François Ropital, Eric Serris, Véronique Peres

### ► To cite this version:

François Grosjean, Jean Kittel, François Ropital, Eric Serris, Véronique Peres. Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température. *Spectra Analyse*, 2011, 279, pp.35-44. emse-00598623

**HAL Id: emse-00598623**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00598623>**

Submitted on 7 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **Coupling of thermogravimetric and acoustic emission technics for high temperature corrosion studies // Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température**

**FRANÇOIS GROSJEAN<sup>(1)</sup>, JEAN KITTEL<sup>(1)</sup>, FRANÇOIS ROPITAL<sup>(1)</sup>, ERIC SERRIS<sup>(2)\*</sup>, VERONIQUE PERES<sup>(2)</sup>**

<sup>(1)</sup> *IFP Département Energies Nouvelles, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex France*

<sup>(2)</sup> *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Centre SPIN ; Département PRESSIC ; LPMG -UMR CNRS 5148, 158 Cours Fauriel - 42023 Saint-Étienne Cedex 2, France*

### **Abstract**

In order to improve the knowledge on the high temperature behaviour of materials, the coupling of in situ physical analysis is a promising way. For this purpose, thermobalances have been equipped with specific devices to measure the acoustic signals emitted by samples for which the mass variation is continuously recorded under simulated industrial atmospheres. The high temperature corrosion of materials surfaces generates acoustic emission signals associated to the growth or the cracking of the formed layers. In situ simultaneous measurements of the mass variation and the acoustic signals give information on the high temperature corrosion mechanisms involved. In this document, this methodology has been applied to the study of oxidation, reduction or attacks under carbon-rich atmosphere (coke deposition). These studies could lead to reference data for a possible application of acoustic emission for the corrosion monitoring of high temperature equipments.

### **Keywords:**

*Corrosion à haute température ; analyse thermogravimétrique ; émission acoustique ; High temperature corrosion ; thermogravimetric analysis ; acoustic emission*

### **Résumé**

Afin d'améliorer les connaissances du comportement à haute température des matériaux, le couplage de plusieurs techniques d'analyse physique *in situ* est une voie prometteuse. Dans ce but, des thermobalances ont été équipées d'un appareil spécifique de mesure des signaux acoustiques émis par les échantillons dont la variation de masse est continûment mesurée sous diverses atmosphères représentatives de conditions industrielles. Les corrosions de surface à haute température sont à l'origine d'émission d'ondes acoustiques générées lors de la croissance ou de la fissuration de couches formées. Des mesures simultanées in situ des variations de masse et des signaux acoustiques apportent donc des informations sur ces mécanismes de corrosion haute température. L'application de cette méthodologie aux mécanismes d'oxydation, réduction ou attaque par les atmosphères carbonées (cokage) est présentée dans ce document. Une perspective de ces études est de pouvoir établir des référentiels pour une éventuelle utilisation de l'émission acoustique pour l'étude de la corrosion des équipements fonctionnant à haute température.

---

\* Corresponding author : [serris@emse.fr](mailto:serris@emse.fr)

## **I. Étude de la corrosion à haute température par analyse thermogravimétrique**

La thermogravimétrie est la mesure des variations de masse d'un échantillon lorsque celui-ci subit une transformation pendant un traitement ou régime thermique. C'est une mesure globale qui dépend de l'échantillon initial et aussi de l'environnement. La mesure de variation de masse (et non une mesure de masse absolue) se fait à l'aide d'un mécanisme à fléau (ou à parallélogrammes) fonctionnant à partir d'une méthode à zéro. Les variations de masse qui peuvent être observées vont du microgramme à la centaine de milligrammes.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour des expériences de décomposition de produits, des études de réactions solides-gaz (oxydation, réduction) et même des expériences de catalyse ou d'adsorption/désorption. Pour les études de corrosion à haute température l'analyse des courbes de thermogravimétrie est également très répandue. Cette analyse cinétique permet d'établir les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la corrosion. Plusieurs approches permettent d'interpréter les courbes cinétiques (1-2).

Pour établir les lois cinétiques et comprendre les mécanismes réactionnels, il est intéressant d'avoir des informations complémentaires aux courbes de prises de masse. Plusieurs couplages existent, comme par exemple le couplage avec l'analyse thermique différentielle (ATD) ou celui avec la spectrométrie de masse. Le couplage ATG-ATD permet d'avoir des informations sur les températures de changements de phase, voire de fusion de certains métaux. Le couplage avec la spectrométrie de masse permet d'analyser en sortie de thermobalance les consommations de gaz et parfois les dégagements des gaz produits par la réaction.

La thermogravimétrie permet également de suivre les phénomènes d'écaillage des échantillons corrodés lors d'essais avec des cycles thermiques. Mais il n'y a pas de technique permettant de suivre le début de l'endommagement ni la propagation des fissures autres que des techniques "postmortem" comme les observations au microscope. Le couplage de l'émission acoustique avec la thermogravimétrie semble pouvoir apporter des informations sur l'apparition de ces phénomènes dès le début de la corrosion des matériaux et de les corréler aux mécanismes réactionnels.

## **II. Le phénomène d'émission acoustique**

De nombreux phénomènes physiques, dont les mécanismes d'endommagement des matériaux, sont à l'origine d'émission d'ondes acoustiques élastiques transitoires. On peut citer par exemple les impacts de particules, la cavitation, les frottements, l'amorçage et la propagation de fissures (cas de corrosion sous contrainte), mais également les attaques chimiques des surfaces (corrosion), parmi lesquelles, à haute température : la croissance généralisée de couches d'oxydes, de nitrures, de sulfures, de carbures et la réduction chimique d'oxydes protecteurs ainsi que la décarburation des alliages. La fissuration et l'écaillage de couches d'oxydes protectrices ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou encore la diffusion d'éléments étrangers dans le matériau (hydrogène, carbone, oxygène, azote) sont également concernés.

Tous ces phénomènes ont en commun de mettre en jeu des déplacements de matière à différentes échelles de temps ainsi qu'une génération ou une modification de contraintes mécaniques locales susceptibles de produire des ondes élastiques transitoires, sources de l'émission acoustique. Ces ondes se propagent ensuite dans et à la surface du matériau, où elles peuvent être "enregistrées" par un capteur piézo-électrique. Correctement analysée, cette émission acoustique peut être utilisée à la fois pour mieux comprendre les dégradations des matériaux et pour effectuer un suivi intelligent des systèmes soumis à des températures élevées.

Le traitement de l'émission acoustique générée par un matériau se dégradant peut être décrit en deux phases : détection de l'onde acoustique et analyse des données d'émission acoustique en temps réel ou en différé.

## II.1. Détection de l'onde acoustique

En règle générale, on utilise des capteurs piézoélectriques qui convertissent le déplacement de surface provoqué par l'onde acoustique (issue de la source d'émission acoustique) en signal électrique.

Ces capteurs sont couplés mécaniquement à la surface du matériau. Le signal d'émission acoustique est ensuite conditionné par un préamplificateur qui a comme fonctions :

- ❖ l'adaptation d'impédance électrique
- ❖ l'amplification
- ❖ le filtrage

Le signal d'émission acoustique est ensuite transmis au système de mesure (ou chaîne d'acquisition, voir Figure 1) par un câble coaxial.

Le traitement du signal consiste dans un premier temps en une détection des dépassements de seuil. L'amplitude des signaux est comparée à un seuil de détection réglable. Lorsque le dispositif détecte un tel dépassement, les mesures des paramètres caractéristiques des signaux d'émission acoustique (salves) sont réalisées, jusqu'à ce que le signal s'atténue suffisamment pour retomber sous la valeur seuil. L'ensemble du signal mesuré entre ces deux franchissements de seuil à la hausse puis à la baisse constitue une salve d'émission acoustique, qui correspond à une source physique précise dans le matériau. Chaque salve peut-être analysée selon des critères classiques de traitement du signal.

Les paramètres les plus souvent utilisés sont entre autres :

- ❖ le temps d'arrivée (instant de la détection du dépassement de seuil),
- ❖ l'amplitude maximale (exprimée en  $\text{dB}_{\text{AE}}$ ),
- ❖ le nombre de coups,
- ❖ la durée,
- ❖ le temps de montée,
- ❖ l'énergie.

Lorsque l'on utilise plusieurs capteurs, ces paramètres sont recueillis sur chacune des voies de mesure de manière indépendante et pour chaque salve détectée. Le bruit de fond et le niveau de l'émission acoustique continue sont en général mesurés par une grandeur physique moyennée du signal (valeur RMS, valeurs ASL,...).

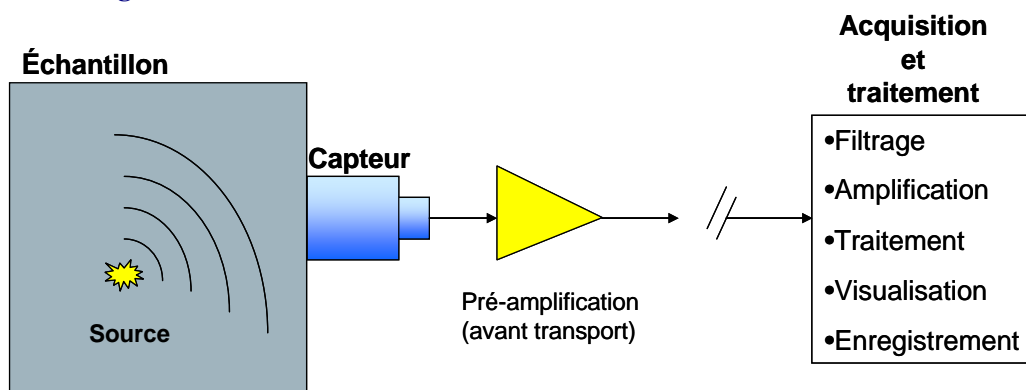


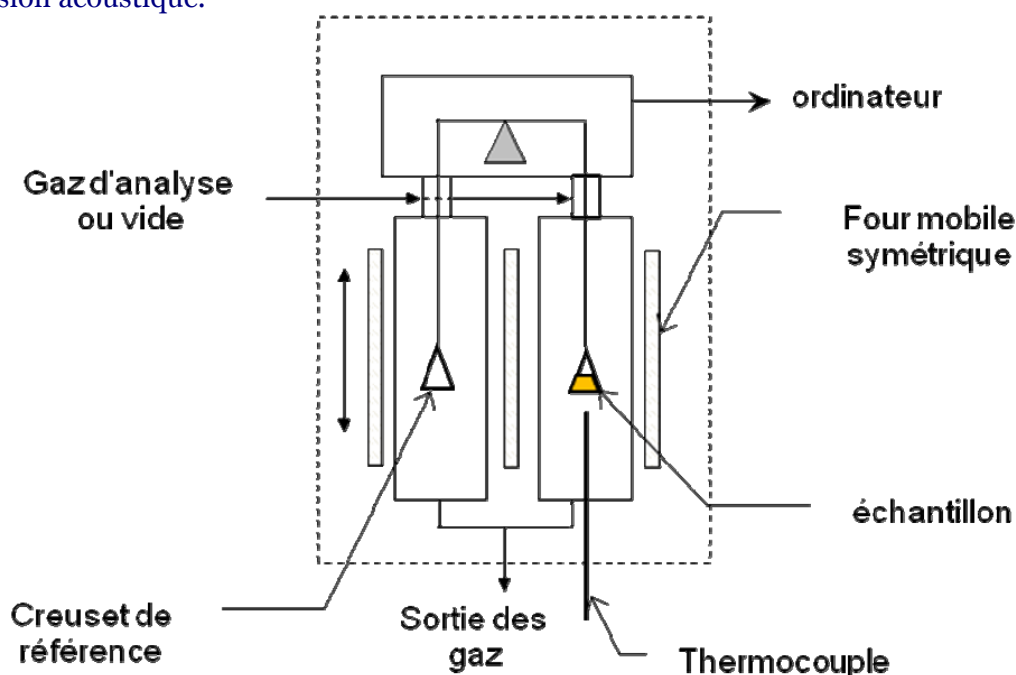
Figure 1 : Schéma de principe de la chaîne d'acquisition.

## II.2. Analyse des données d'émission acoustique

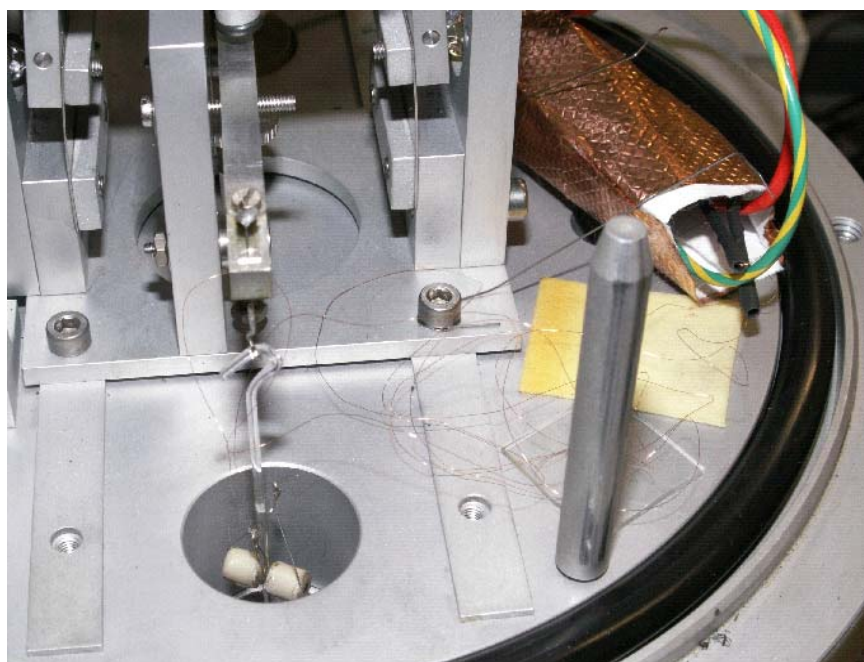
Une fois les signaux d'émission acoustique acquis, des traitements adéquats sont appliqués afin d'évaluer les résultats des mesures. Ces traitements portent sur les paramètres des salves (analyses historique et statistique), mais permettent aussi, en règle générale, de grouper les

salves détectées par les différentes voies de mesure pour calculer la position des sources d'émission acoustique (localisation).

On pourra se référer à la norme NF EN 1330-9 pour les termes utilisés dans la technique d'émission acoustique.



*Figure 2 : Schéma de principe d'une thermobalance symétrique, la TAG24.*



*Photo 1 : Système d'émission acoustique implanté sur la thermobalance TGA92.*

### **II.3. Les sources d'émission acoustique lors de la corrosion**

L'émission acoustique (E.A.) a été jusqu'à présent utilisée pour contrôler la corrosion généralisée et localisée de matériaux métalliques immergés dans des électrolytes. Quelques travaux ont utilisé cette technique pour l'étude du comportement des matériaux à haute température. Ferrer *et al.*(3) ont ainsi utilisé l'émission acoustique pour étudier l'effet du diméthylsulfure (DMS) pour inhiber l'attaque par métal dusting sur des tronçons de tube en Incolloy 800. M. Schulte *et al.*(4) ont essayé d'utiliser des capteurs d'émission acoustique



de grande dimension pour évaluer le comportement de tronçons de tubes en unité pilote. Des corrélations furent obtenues entre la formation de piqûres par métal dusting et des signaux d'émission acoustique. La sulfuration de tronçons de tubes en aciers ferritiques et austénitiques fut étudiée en émission acoustique par Schultze *et al.*(4). Ils obtinrent par émission acoustique des informations sur l'écaillage de la couche superficielle de FeS.

Pour étudier l'écaillage des couches d'oxydes d'un acier inoxydable 20%Cr-25%Ni-Nb, Bennett *et al.*(5) utilisèrent de leur côté l'émission acoustique dans une thermobalance sous atmosphère contrôlée. Leurs mesures d'émission acoustique confirmèrent que l'écaillage était précédé d'une fissuration de la couche d'oxyde. Schmutzler(6) a également étudié les mécanismes d'oxydation d'alliages Fe-Cr-Al par émission acoustique et thermogravimétrie. Les auteurs attribuèrent les signaux d'émission acoustique à l'écaillage et aux fissurations successives des couches d'alumine. Enfin, M. Tran *et al.*(7) étudièrent également la rupture de couches d'oxydation du titane dans un four tubulaire instrumenté en émission acoustique.

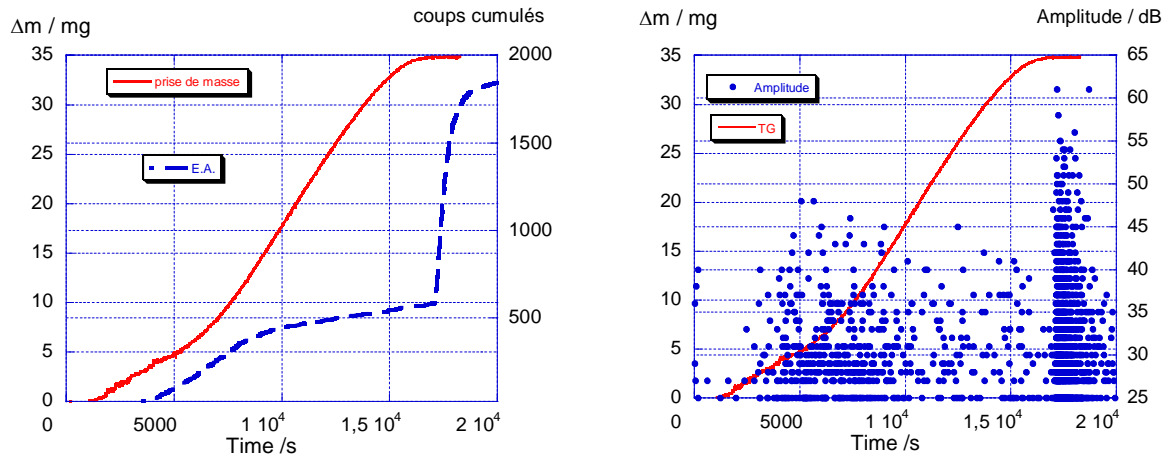


Figure 3 : Premiers essais de couplage TG-E.A. lors de l'oxydation du Zy-4 à 900 °C.

### III. Equipements expérimentaux

#### III.1. Les thermobalances

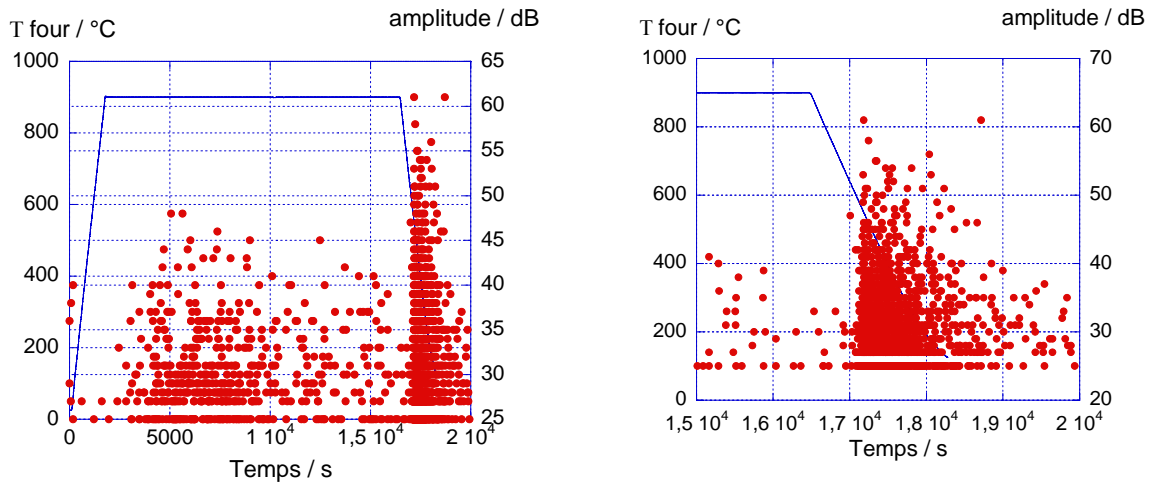
Les thermobalances utilisées pour l'ensemble des expériences qui suivent sont commercialisées par la société SETARAM. Deux appareils différents ont été utilisés : une balance monofour SETSYS et une balance symétrique TAG 24. La seule différence entre les deux appareils réside dans le fait que le TAG 24 possède deux fours symétriques alors que la balance SETSYS ne possède qu'un four.

La thermobalance se décompose en deux parties : la "tête" de mesure de la balance et le "corps" (Figure 2). La tête de mesure comprend des bobines électromagnétiques, un fléau, une diode et un volet. S'il y a une variation de masse de l'échantillon le fléau est dévié et le faisceau lumineux n'est plus détecté ; un courant électrique circulant dans les bobines électromagnétiques permet de rétablir le fléau à sa position initiale horizontale. L'intensité du courant permet de déterminer la variation de masse correspondante. Le corps de la balance est composé de deux ensembles symétriques (un seul dans le cas de la SETSYS) contenant les fours avec un moufle en alumine dense de diamètre trois centimètres. Le four est constitué d'un résistor en graphite qui permet de monter la température jusqu'à 1 600°C. Les caractéristiques des signaux de variation de masse sont variables suivant les appareils et les dispositifs de mesure. Le bruit de fond de la mesure est de l'ordre du  $\mu\text{g}$  et la portée maximale de la balance est de 100 mg.

#### III.2. Couplage ATG / émission acoustique

Le couplage d'un système d'émission acoustique sur une thermobalance mono-four de type TGA92 a été développé en 2003 à IFPEN en association avec Euro Physical Acoustic (EPA).

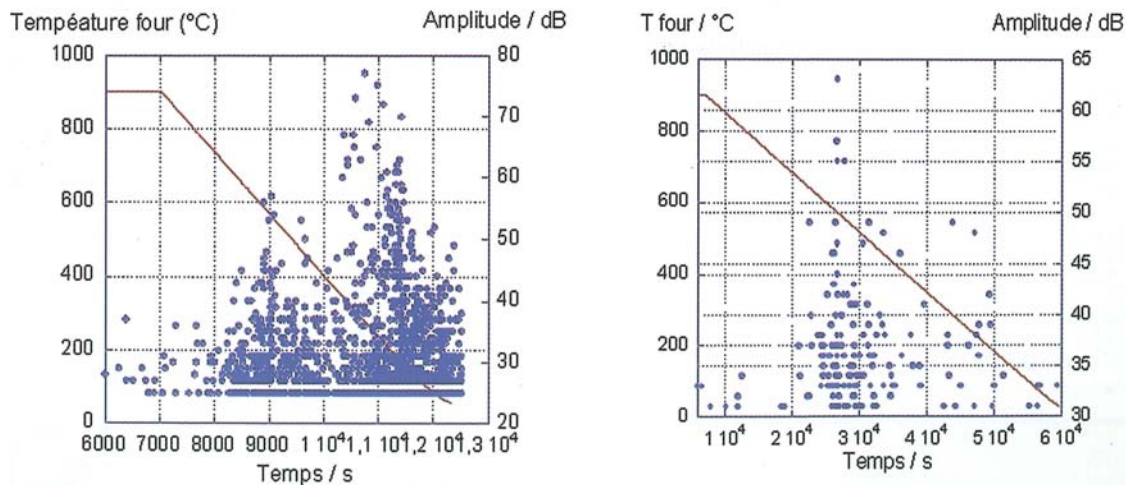
Comme il a été vu plus haut, le capteur doit être placé le plus proche possible de la source d'émission acoustique et une préamplification du signal capté est nécessaire avant son transport jusqu'au système informatique de traitement.



*Figure 4 : Détails de l'E.A. par rapport à la rampe en température subie lors de l'oxydation du Zy-4 à 900 °C.*

Les contraintes d'implantation sur la thermobalance de ce capteur et de son préamplificateur ont été les suivantes :

- ❖ résistance limitée en température des capteurs et équipements d'acquisition d'émission acoustique.
- ❖ limiter le nombre d'interfaces sur le chemin entre l'échantillon et le capteur d'émission acoustique,
- ❖ ne pas perturber la mesure de la masse (portée limitée à 20 g pour cette thermobalance).



*Figure 5 : E.A. pour des vitesses de refroidissement du four de 10 K.min⁻¹ (à gauche) et de 1 K.min⁻¹ (à droite).*

A partir de ce cahier des charges, une canne en quartz de grande longueur a été utilisée pour n'avoir qu'un contact au niveau de la suspension entre l'échantillon et le crochet de la canne, les capteurs étant collés directement sur la canne sur sa partie haute et donc froide (Photo 1). Afin de limiter l'impact du surpoids de ces capteurs, et également pour des questions d'encombrement autour de la canne, seul l'élément sensible du capteur a été conservé et collé sur la canne en quartz. Pour des questions d'équilibrage de la suspension, deux capteurs ont été collés face à face.

Afin de limiter l'impact des fils de connexion des capteurs, il a été utilisé des fils de cuivre souples, reliés à un préamplificateur miniature spécifique qui a ainsi pu être positionné dans la tête de mesure.

Tous ces éléments étant non isolés, il a fallu prendre des précautions particulières afin de limiter les perturbations électromagnétiques sur les signaux. Pour cela, une "cage de Faraday" a été créée autour de la tête de mesure.

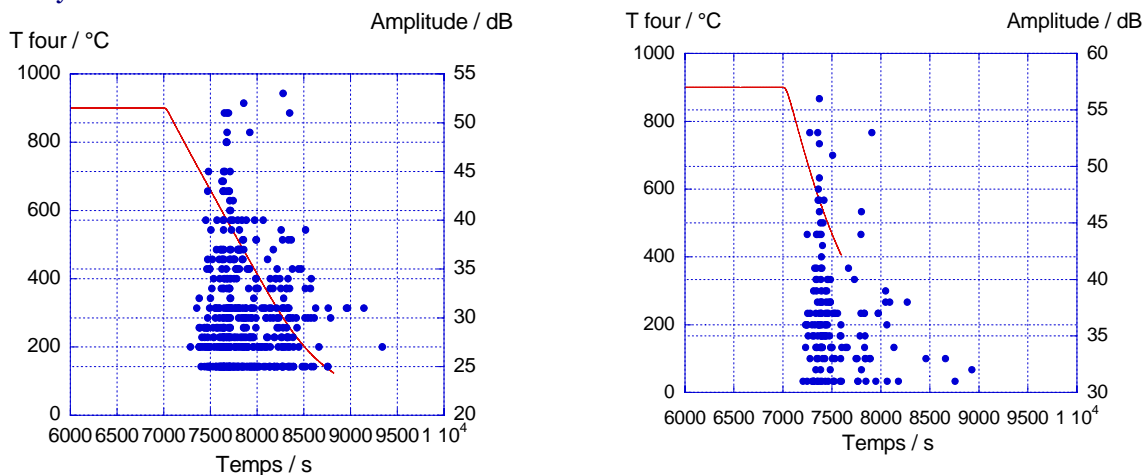


Figure 6 : E.A. pour des vitesses de refroidissement du four de 50 K.min<sup>-1</sup> (à gauche) et de 100 K.min<sup>-1</sup> (à droite).

#### IV. Exemples d'études

Pour tester le couplage thermogravimétrie / émission acoustique il convient d'utiliser un produit dont la dégradation lors de l'oxydation à haute température est connue. L'oxydation d'un alliage de zirconium, le zircaloy-4 (Zy-4), semble être une expérience intéressante pour tester cet appareillage (2,9-10). En effet, lors de l'oxydation de l'alliage il y a création de porosités dans la couche d'oxyde ce qui a pour conséquence une accélération de la prise de masse lorsque ces fissures percolent et affleurent à la surface de l'alliage. Cet endommagement des plaquettes de l'alliage est d'autant plus fort que la température est élevée. C'est pour cette raison que les essais d'oxydation du Zy-4 ont été effectués à 900 °C sous 20 % d'oxygène pour obtenir un endommagement important.

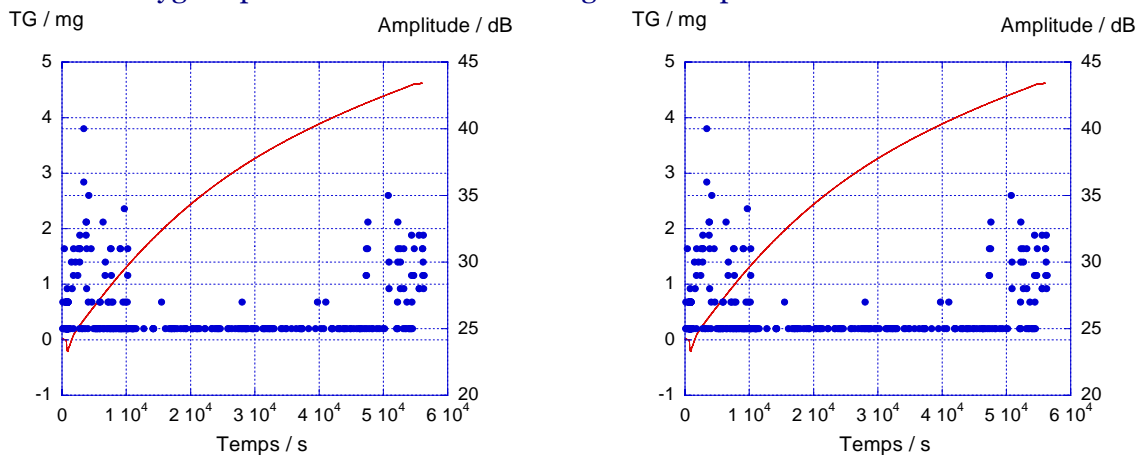


Figure 7 : Essais d'oxydation du magnésium.

##### IV.1. Essais d'oxydation du Zy-4

Les essais d'oxydation sont menés avec des échantillons de zircaloy-4 fournis par la société AREVA. Les échantillons sont sous la forme de plaquettes carrées d'1 cm de côté et 450 µm d'épaisseur pour une masse de 100 mg environ. La Figure 3 représente les courbes de prise de masse  $\Delta m$ , de coups cumulés d'E.A. et d'amplitude du signal d'E.A. au cours du temps.

Lors de l'oxydation du Zy-4, il y a deux régimes successifs séparés par une transition cinétique (10). Cette transition suivie d'une accélération de la vitesse d'oxydation est provoquée par des fissures dans la couche d'oxyde, qui permet un accès au gaz oxydant plus proche de l'interface oxyde/métal. Pour ce qui est de l'E.A., il y a également deux phases. Une E.A. autour de la



transition puis une E.A. plus intense (le nombre de coups est plus grand et l'amplitude des signaux est de 60 dB) en fin d'oxydation. La deuxième E.A. se déroule lors de la descente en température lorsque celle-ci passe au dessous de 700°C environ (Figure 4). Cette E.A. traduit l'endommagement lié à la relaxation des contraintes thermiques dans le matériau. Cet endommagement doit être conséquent car l'amplitude des signaux est élevée.

Pour continuer à tester le système, nous avons étudié l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'endommagement du matériau et sur l'E.A. L'E.A. diffère suivant la vitesse de refroidissement, par exemple pour 10 K.min<sup>-1</sup> l'E.A. est très intense (amplitude des salves jusqu'à 80dB) et le nombre de salves est important (Figure 5).

Pour l'essai à 1 K.min<sup>-1</sup> l'E.A. semble moins intense (amplitude max de 65 dB) et le nombre de salves est moins important. Les courbes de la Figure 6 représentent l'E.A. pour des refroidissements encore plus rapides de 50 et 100 K.min<sup>-1</sup>. Pour ces vitesses de plus en plus grandes, il y a une E.A. qui reste importante avec une intensité de 55 dB maximum, mais le nombre de salves diminue avec la vitesse de refroidissement.

### **Conclusions :**

Le dispositif de couplage permet de détecter une E.A. lors de l'oxydation à haute température du Zy-4 ainsi que lors du refroidissement. Pour toutes les vitesses de refroidissement du four après l'oxydation du Zircaloy-4, l'E.A. lors du relâchement des contraintes thermiques est différente mais bien perceptible. Il existe une vitesse de refroidissement pour laquelle l'E.A. est maximale.

### **IV.2. Essais d'oxydation du Mg**

Un deuxième système permettant de valider le couplage TG-E.A. concerne l'oxydation du magnésium. Des rubans d'un centimètre de long et de 3 mm de large sont placés dans les creusets en alumine de la canne ATD. L'oxydation a été réalisée à 500 °C et 20 % d'O<sub>2</sub>. Les résultats obtenus pour deux essais sont portés sur la Figure 7. Dans ce cas, nous notons une première série d'E.A. au tout début de l'oxydation et une seconde pendant la descente en température. Ceci semble en accord avec des travaux antérieurs (11) qui avaient émis l'hypothèse qu'une couche native de MgO doit se fissurer pour permettre l'oxydation du magnésium et aussi qu'en fin d'oxydation cette couche de MgO n'est pas adhérente au substrat métallique. Ces observations ont également été confirmées par nos essais car en sortant les rubans du four, la couche blanche de MgO s'effrite dès que les échantillons sortent des creusets.

### **IV.3. Exemple d'étude du cokage de surfaces de fer oxydées ou réduites**

Les principales atmosphères rencontrées dans les procédés haute température de l'industrie du raffinage peuvent attaquer les surfaces métalliques par oxydation, réduction ou par le craquage des hydrocarbures conduisant à la formation de dépôts carbonés (coke) sur les parois métalliques des équipements (12).

Ces dépôts carbonés entraînent une obstruction progressive des installations et créent une barrière thermique; ils peuvent conduire à une migration du carbone à travers le métal, engendrant une carburation de ce dernier. Il s'avère ainsi nécessaire de bien connaître et maîtriser ces mécanismes d'attaques à haute température.

#### **IV.3.1. Étude du cokage de surfaces de fer oxydées**

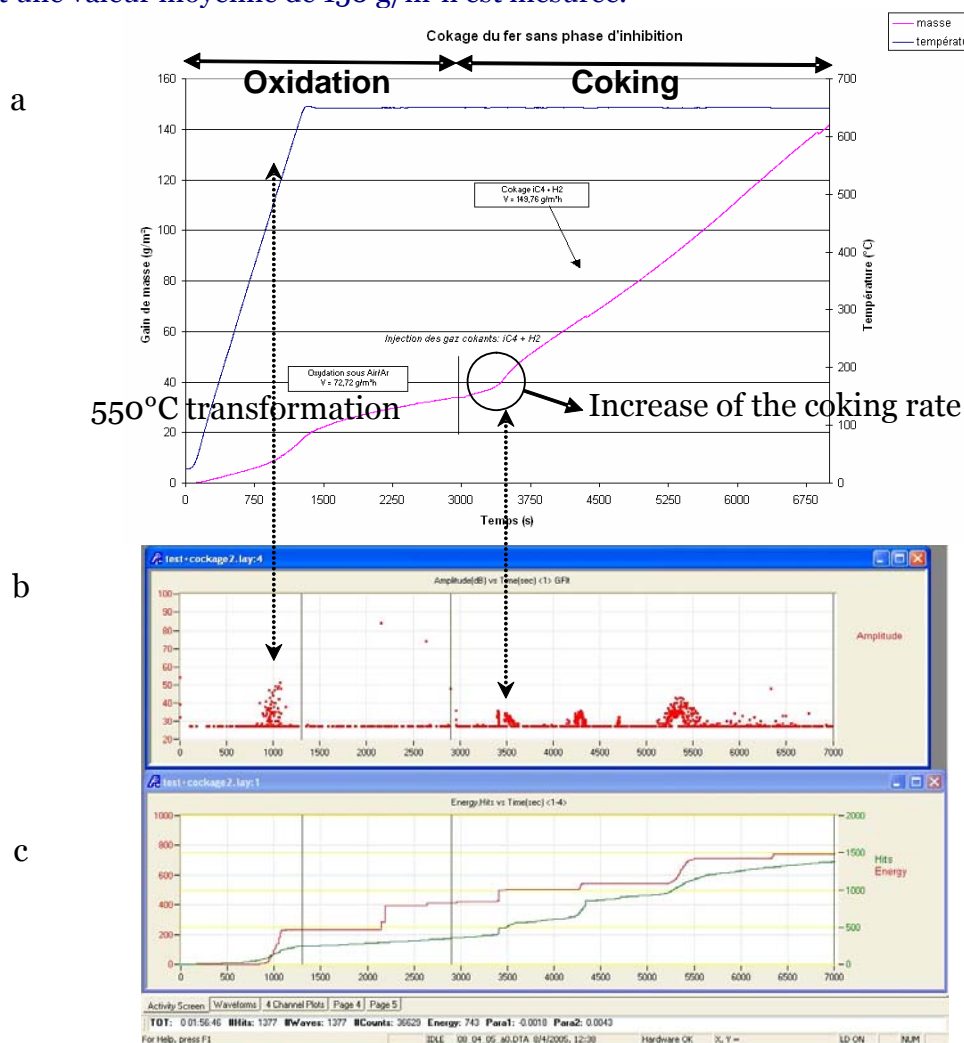
Les résultats des mesures gravimétriques et de l'E.A. en fonction du temps sont donnés sur la Figure 8 :

- ❖ Figure 8a, la masse et la température sont enregistrées en fonction du temps ;
- ❖ Figure 8b, l'amplitude du signal E.A. est enregistrée en fonction du temps ;
- ❖ Figure 8c, l'énergie cumulée et le nombre d'événements E.A. sont enregistrés en fonction du temps.

#### **Courbe ATG (8a) :**

Sous atmosphère oxydante à 650°C la variation de masse suit une cinétique parabolique. Ensuite sous atmosphère cokante (activité en carbone supérieure à 1), deux périodes de

cokage sont observées : après 500 secondes une augmentation de la vitesse de cokage apparait et une valeur moyenne de 150 g/m<sup>2</sup>h est mesurée.



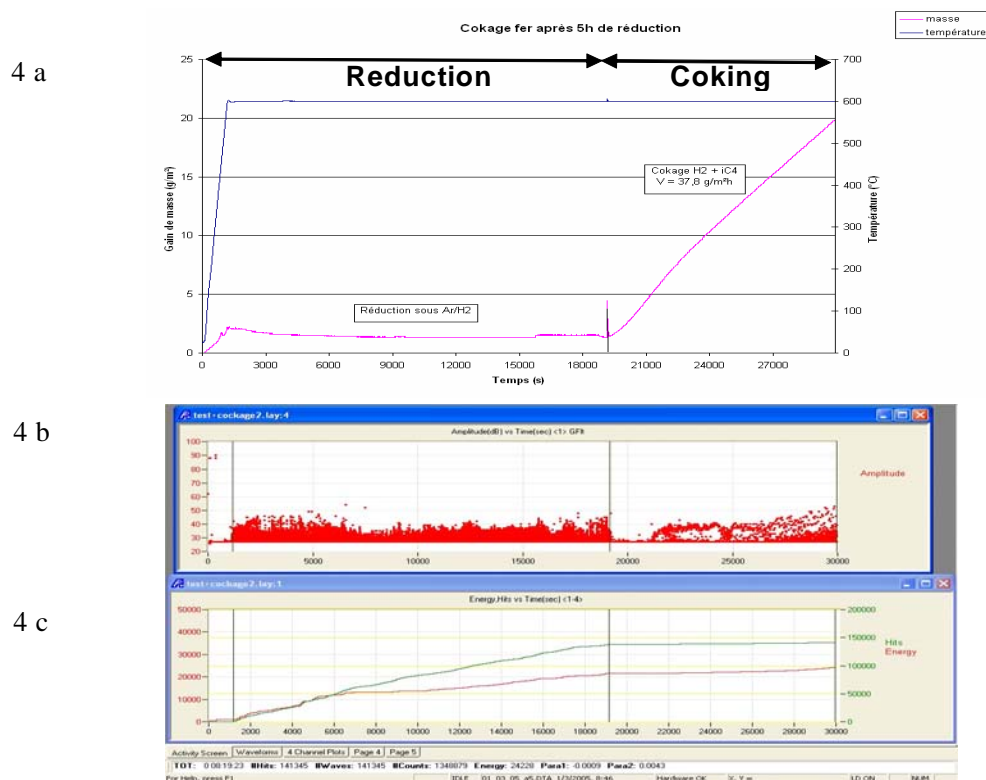
**Figure 8 : Enregistrement ATG et E.A. pour un échantillon de fer pré-oxydé.**

#### **Courbe E.A. (8b) :**

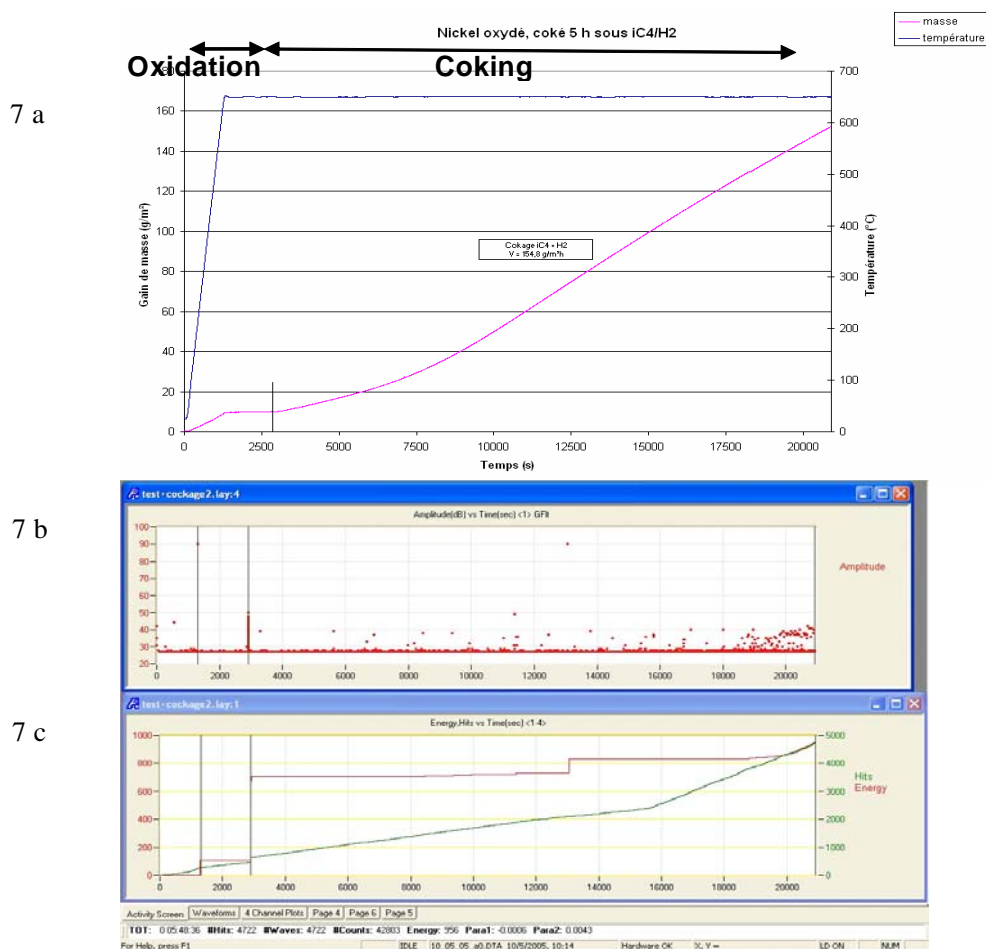
L'enregistrement des signaux d'émission acoustique pendant la montée en température de la thermobalance indique une émission de signaux à 550 °C qui est peut être due à la transformation de la couche de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en wustite (FeO). Ensuite pendant la phase d'oxydation isotherme à 650 °C, l'activité acoustique est très basse (c'est à dire sous le seuil de 27 dB de détection). Pendant le cokage, un signal E.A. est détecté au point d'inflexion de la courbe ATG (augmentation de la vitesse de cokage).

#### **IV.3.2. Étude du cokage de surfaces de fer réduit**

Les résultats des mesures gravimétriques et de l'E.A. en fonction du temps sont donnés sur la Figure 9. Pendant les 5 heures de réduction, une faible diminution de la masse de l'échantillon de fer est mesurée ainsi que de nombreux signaux d'émission acoustique. Pendant les 2 000 premières secondes de cokage, nous n'avons pas de signaux d'E.A. Ensuite apparaissent quelques signaux d'amplitude modérée (Figure 9b) mais avec une faible augmentation de l'énergie cumulée et du nombre d'événements (Figure 9c). Le taux de cokage est de 38 g/m<sup>2</sup>h, ce qui est 4 fois moins que celui obtenu avec une surface de fer oxydée. Ces résultats sont en accord avec nos précédents travaux (13-14) indiquant qu'une surface de fer oxydée est beaucoup plus sensible au cokage catalytique qu'une surface de fer réduite.



*Figure 9 : Enregistrement ATG et E.A. pour un échantillon de fer pré-réduit.*



*Figure 10 : Enregistrement ATG et E.A. pour un échantillon de nickel pré-oxidé.*

#### IV.4. Exemple d'étude du cokage de surfaces de nickel oxydées ou réduites

##### IV.4.1. Étude du cokage de surfaces de nickel oxydées

Les résultats des mesures gravimétriques et de l'E.A. en fonction du temps sont donnés sur la Figure 10. Pendant les 30 minutes d'oxydation du nickel à 650 °C, aucune variation significative de masse ni d'activité de l'E.A. n'est notée. Quand l'atmosphère cokante remplace celle oxydante, un signal isolé d'E.A. est enregistré. Ensuite, même pour un taux élevé de cokage, aucun signal d'E.A. n'est détecté pendant les 5 heures de l'essai.

##### IV.4.2. Étude du cokage de surfaces de nickel réduit

Les résultats des mesures gravimétriques et de l'E.A. en fonction du temps sont donnés sur la Figure 11. Pendant les 5 heures de réduction de l'échantillon de nickel à 650 °C, aucune variation significative de la masse de l'échantillon n'est mesurée.

Lorsque l'atmosphère cokante est introduite, nous mesurons une vitesse de cokage élevée d'environ 400 g/m<sup>2</sup>.h. Peu avant la fin de l'essai, des perturbations du signal de masse sont détectées probablement causées par des décrochages de dépôts de coke.

##### Enregistrement E.A. (Figures 11b et 11c) :

Pendant les 5 heures de réduction de l'échantillon de nickel à 650 °C et pendant les 2 000 premières secondes de cokage, aucune activité d'E.A. n'est enregistrée. Puis pendant 2 000 secondes une importante augmentation de l'amplitude, du nombre d'événements et de l'énergie est détectée. Après cette période, l'amplitude et le nombre d'événements restent constants mais l'énergie des signaux E.A. diminue.

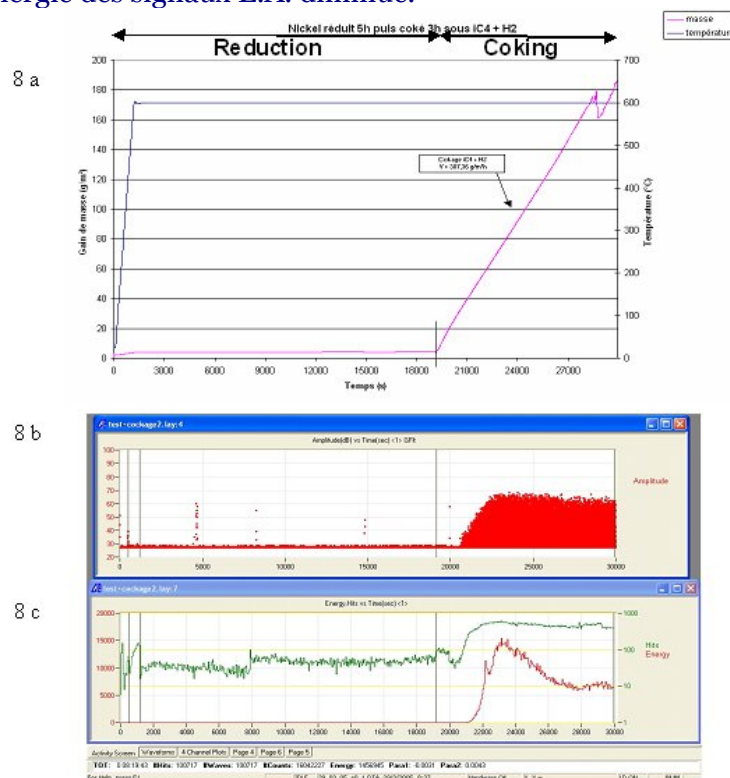


Figure 11 : Enregistrement ATG et E.A. pour un échantillon de nickel pré-réduit.

## V. Conclusions

Les travaux présentés dans cet article soulignent les différents intérêts du couplage simultané des analyses thermogravimétriques et du suivi par émission acoustique des phénomènes de corrosion. Par cette méthodologie, l'influence de diverses atmosphères corrosives peut être étudiée (oxydation, réduction, attaque par les atmosphères carbonées, etc.).

Le premier intérêt concerne la compréhension des mécanismes de corrosion et notamment l'influence des détériorations des couches de surfaces (oxydes, coke, ...) sur la cinétique globale d'endommagement. Le second intérêt de ces études est de pouvoir établir des

référentiels pour une éventuelle utilisation de l'émission acoustique pour le monitoring de la corrosion des équipements fonctionnant à haute température. Les corrélations de signatures acoustiques avec des types et cinétiques de corrosion particuliers pourraient permettre des applications de l'émission acoustique pour le contrôle de la corrosion et du vieillissement des équipements industriels fonctionnant à haute température.

## References

- [1] M.Soustelle "Handbook of heterogeneous kinetics" ISTE - Wiley, London 2010
- [2] A.M. Huntz, B.Pierragi, "Oxydation des matériaux métalliques", Lavoisier Editions, Paris 2003
- [3] F. Ferrer, J. Goudiakas, E. Andres and C. Brun, Nace Corrosion 2001 Conference, paper 01386
- [4] M. Schulte, A. Rahmel and M. Schutze, *Oxidation of metals*, 49 (1998) 33
- [5] M.J. Bennett, D.J. Buttle, P.D. Colledge, J.B. Price, C.B. Scruby and K.A. Stacey, *Materials Science and Engineering*, A120 (1989) 199
- [6] H. J. Schmutzler and H.J. Grabke, *Oxidation of metals*, 39 (1993) 15
- [7] M.T. Tran, M. Boinet, A. Galerie, Y. Wouters, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2365–2371
- [8] B.Cox, *Journal of Nuclear Materials*; 336, 2005, 331-368,
- [9] Tupin M, Pijolat M, Valdivieso F, Soustelle M, Frichet A, Barberis P, *Journal of Nuclear Materials*; 317 2-3 (2003) 130-144
- [10] Steinbruck, M, *Journal of Nuclear Materials*; 392-3, (2009) 531-544
- [11] K.Surla « Oxydation d'un alliage aluminium-magnésium à l'état liquide. Méthodologie de détermination des mécanismes à partir d'essais non nécessairement reproductibles » ; PhD thesis, INP Grenoble, 1998
- [12] F. Ropital, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés. Éditions Technip, Paris, 2009.
- [13] F. Bonnet, F. Ropital, Y. Berthier and P. Marcus, *Materials and Corrosion*, 54 (2003) p. 870
- [14] F. Bonnet, F. Ropital, D. Espinat, Y. Huiban, L. Gengembre, Y. Berthier, P. Marcus, *Surface and Interface Analysis*, 34 (2002) p. 418-422